FACULTE DE MÉDECINE DE PARIS

479

Année 1905

# THÈSE

N°

POUR LE

# DOCTORAT EN MÉDECINE

*Présentée et soutenue le Mardi 18 Juillet 1905, à 1 heure*

Par VLADIMIR AÏTOFF

ANCIEN EXTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS

Né à Paris, le 5 août 1879.

## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

# EFFETS DU SULFURE DE CARBONE

*Président :* M. CHANTEMESSE, *Professeur.*

*Juges :* MM. BROUARDEL, *Professeur.*

LANGLOIS, } *Agrégés.*

JEANSELME, }

PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1905

# FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

| | | |
|---|---|---|
| **Doyen** | M. | DEBOVE. |
| **Professeurs** | MM. | |
| Anatomie | | POIRIER. |
| Physiologie | | Ch. RICHET. |
| Physique médicale | | GARIEL. |
| Chimie organique et chimie minérale | | GAUTIER. |
| Histoire naturelle médicale | | BLANCHARD. |
| Pathologie et thérapeutique générales | | BOUCHARD. |
| Pathologie médicale | | HUTINEL. BRISSAUD. |
| Pathologie chirurgicale | | LANNELONGUE. |
| Anatomie pathologique | | CORNIL. |
| Histologie | | MATHIAS DUVAL. |
| Opérations et appareils | | SEGOND. |
| Pharmacologie et matière médicale | | POUCHET. |
| Thérapeutique | | GILBERT. |
| Hygiène | | CHANTEMESSE. |
| Médecine légale | | BROUARDEL. |
| Histoire de la médecine et de la chirurgie | | DEJERINE. |
| Pathologie comparée et expérimentale | | ROGER. |
| Clinique médicale | | LANDOUZY. HAYEM. DIEULAFOY. DEBOVE. |
| Clinique des maladies des enfants | | GRANCHER. |
| Clinique des maladies syphilitiques | | GAUCHER. |
| Clinique de pathologie mentale et des maladies de l'encéphale | | JOFFROY. |
| Clinique des maladies nerveuses | | RAYMOND. |
| Clinique chirurgicale | | LE DENTU. RECLUS. TERRIER. BERGER. |
| Clinique ophtalmologique | | DE LAPERSONNE |
| Clinique des voies urinaires | | GUYON. |
| Clinique d'accouchements | | PINARD. BUDIN. |
| Clinique gynécologique | | POZZI. |
| Clinique chirurgicale infantile | | KIRMISSON. |

## Agrégés en exercice

| MM. | MM. | MM. | MM. |
|---|---|---|---|
| AUVRAY. | DUPRE. | LEGUEU. | RICHAUD. |
| BALTHAZARD | DUVAL. | LEPAGE. | RIEFFEL, *Chef des travaux anatom.* |
| BRANCA. | FAURE. | MACAIGNE. | TEISSIER. |
| BRINDEAU. | GOSSET. | MAILLARD. | THIROLOIX. |
| BEZANÇON. | GOUGET. | MARION. | VAQUEZ. |
| BROCA (André). | GUIART. | MAUCLAIRE. | WALLICH. |
| CARNOT. | JEANSELME. | MERY. | |
| CLAUDE. | LABBE. | MORESTIN. | |
| CUNEO. | LANGLOIS. | POTOCKI. | |
| DEMELIN. | LAUNOIS. | PROUST. | |
| DESGREZ. | LEGRY. | RENON. | |

*Le Secrétaire de la Faculté :* M. GRISEZ.

---

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ou improbation.

*A MON PRÉSIDENT DE THÈSE*

M. le Professeur CHANTEMESSE

MÉDECIN DE L'HÔPITAL DU BASTION 29

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A M. LE PROFESSEUR AGRÉGÉ LANGLOIS

# INTRODUCTION

Nous avions d'abord pensé faire une étude expérimentale, autant que possible complète, des effets physiologiques du sulfure de carbone. Mais les circonstances ne nous ont pas permis de consacrer à ce travail le temps assez considérable qu'il aurait nécessité pour être mené à bien. Aussi, nous nous sommes borné à rapporter ici les recherches que nous avons faites dans un atelier où l'on manipule des quantités importantes de sulfure de carbone. Nos analyses nous ont donné des résultats qui nous semblent intéressants, parce que nous n'avons pu déceler dans l'air que des quantités extrêmement faibles de sulfure de carbone, et pourtant les ouvriers travaillant dans un milieu très pauvre en vapeurs toxiques nous ont semblé présenter des accidents qu'on ne peut que rapporter à l'intoxication sulfo-carbonée. Disons pourtant tout de suite que la part de l'intoxication sulfo-carbonée est difficile à faire, d'abord parce que les ouvriers exagèrent les troubles qu'ils présentent, ensuite parce que tous les sujets observés présentent plus ou moins des accidents d'éthylisme.

Quoi qu'il en soit, il nous a paru intéressant de rapporter les chiffres que nous ont donnés nos analyses et d'essayer de démêler ce que, dans les conditions données, pouvaient produire de très faibles doses de sulfure de carbone.

Dans un premier chapitre, nous ferons un exposé aussi complet que possible de ce qui a été fait sur le sulfure de carbone au point de vue expérimental. Puis nous étudierons les différents modes de dosage de sulfure de carbone dans l'air. Dans le troisième chapitre, nous rappellerons nos recherches personnelles, puis nous exposerons les troubles que présentent les ouvriers observés, en terminant par les moyens qui nous semblent propres, dans le cas donné, à diminuer la teneur de l'air en sulfure de carbone.

Que Monsieur le Professeur agrégé Langlois, qui nous a fourni l'idée de ce travail, veuille bien accepter tous nos remerciements et toute notre reconnaissance pour la grande bienveillance qu'il nous a toujours témoignée.

Nous adressons aussi tous nos remerciements à Monsieur le Professeur Chantemesse pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien accepter la présidence de notre thèse.

## CHAPITRE PREMIER

### Le sulfure de carbone au point de vue expérimental.

Au point de vue de l'hygiène industrielle, l'étude des effets du sulfure de carbone est surtout intéressante, quand l'absorption se fait par la *voie* pulmonaire. En effet, l'absorption par la voie gastrique n'existe pas en pratique, et l'absorption par le revêtement cutané ne s'observe guère que chez les ouvriers qui exécutent le *trempage* du caoutchouc. Elle ne produit d'ailleurs que des effets locaux. Enfin, même dans ce dernier cas, les ouvriers respirent les vapeurs de sulfure de carbone, et les accidents relèvent, avant tout, de la pénétration du toxique par le poumon. Aussi, la plupart des auteurs qui ont recherché l'action du sulfure de carbone, au point de vue expérimental, se sont-ils avant tout occupés de ses effets quand il est absorbé par la voie pulmonaire, et c'est surtout ce côté de la question que nous aurons en vue dans cette étude. Disons tout d'abord que toutes ces recherches, à part celles de Lehmann (1), manquent absolument de précision. Le sulfure de carbone est toxique ; il détermine chez les animaux des accidents plus ou moins graves ; mais les doses employées

(1) Prof. Dr. K. B. Lehmann. Experimentelle Studien über den Einfluss technish- und hygienish wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. *Archiv für Hygiene*, T. 894, T. 20, p. 26.

sont généralement énormes, et d'ailleurs elles ne sont pas connues exactement ; enfin les animaux, si l'expérience se prolonge plusieurs jours, sont soumis à l'action de doses de sulfure de carbone certainement tres variables à chaque instant de l'expérience en cours.

C'est Delpech (1) le premier qui, comme complément de sa belle description clinique de l'intoxication chronique par le sulfure de carbone, décrivit les effets physiologiques de cette substance. Il s'attacha surtout à démontrer que seul était toxique le sulfure de carbone, et non pas le protochlorure de soufre (les sujets qu'il observait maniaient, en effet, un mélange de deux corps, dit mélange vulcanisant de Parkes), ni le mélange : sulfure de carbone, protochlorure de soufre.

Ces six expériences portèrent sur des lapins qu'il plaçait dans des caisses, sur un plancher à claire-voie. Dans l'espace ménagé entre le plancher et le fond de la caisse, il déposait la substance dont il voulait observer l'action. Pour éviter les effets de l'air confiné, le plafond, aussi bien que les parois de la caisse, étaient percés d'orifices qui laissaient passer l'air. Dans l'expérience I, l'animal subit pendant six jours consécutifs l'action de 30 gr. de protochlorure de soufre sans aucun effet nocif. De même dans l'expérience VI (15 gr. de protochlorure de soufre par jour pendant quatre jours). Au contraire, dans l'expérience II, 123 gr. de sulfure de carbone ayant été déposés dans la caisse, le lapin mourut le 7e jour, après avoir bien supporté l'expérience les 2 premiers jours, mais ayant présenté de la paralysie des

(1) Delpech. *Annales d'hygiène publique*, 1863, t. IXX, p. 165.

membres à partir du 3e jour. 580 gr. de mélange de 10 parties de protochlorure de soufre avec 90 parties de sulfure de carbone déterminèrent la mort le 2e jour (Exp. III). 65 gr. du mélange de 99 parties de sulfure de carbone avec une partie de protochlorure de soufre tuèrent l'animal le 9e jour (Exp. IV). Enfin, dans l'expérience V, 120 gr. de sulfure de carbone firent mourir le lapin le 4e jour. Et Delpech conclue que le protochlorure est inoffensif, que le sulfure de carbone est toxique, que le mélange de ces deux corps n'est pas beaucoup plus toxique que le sulfure de carbone seul.

Ces recherches, ne tenant aucun compte de la richesse de l'air en sulfure de carbone, sont assez primitives. Eulenberg (1) les reprend, deux ans plus tard, en 1865, et essaie de préciser la richesse de l'air en sulfure. Il faisait évaporer une quantité connue de sulfure de carbone dans une caisse de 56 litres et, l'évaporation terminée, il y plaçait des chats et des chiens pour un temps variable. Les doses employées sont fort élevées et le chiffre le plus faible est de 268 millig. de sulfure de carbone par litre.

Le point intéressant des recherches de Delpech, c'est la démonstration expérimentale, grossière, il est vrai, de la toxicité du sulfure de carbone et de la non toxicité du protochlorure de soufre et du mélange-protochlorure de soufre et sulfure de carbone. Lehmann (2) a refait récemment ces expériences au point de vue de la non toxicité du protochlorure, et ses résultats ne laissent place à aucun doute. Il a d'abord démontré qu'à la

(1) Eulenberg. *Die Lehre von den schädligen und giftigen Gazen*, 1865, p. 393.
(2) Lehmann. *Loco citato.*

température normale on ne peut avoir dans l'air plus de 0 millim. 1 à 0 millim. 2 de vapeur de protochlorure. Alors, plaçant un chat dans une caisse contenant 0 millim. 103 de protochlorure par litre, il observe d'abord des effets d'irritation locale des muqueuses (éternuement, salivation, dilatation des pupilles), effets presque instantanés, qui disparaissent complètement 3 minutes après le début de l'expérience. 10 minutes après, nouvel accès d'éternuements ; puis tout rentre dans l'ordre et, 300 minutes après le début de l'expérience, l'animal est encore absolument dans son état normal. Mêmes résultats avec le lapin. Refaisant les mêmes expériences, en employant un mélange de protochlorure de soufre avec le sulfure de carbone (1 à 2 °/₀ de protochlorure) il observe les mêmes effets que dans ses expériences avec le sulfure de carbone seul.

Hirt (1), dans ses expériences, chercha surtout à analyser les causes de la mort dans l'intoxication aiguë par le sulfure de carbone. Les animaux (chiens et lapins) placés sous une cloche de verre, respiraient les vapeurs dégagées par des tampons d'ouate imbibés de sulfure. Quand les animaux ne restaient sous cloche que 5 à 7 minutes, ils s'affaiblissaient et tombaient dans un engourdissement complet, après avoir manifesté une certaine inquiétude ; les animaux étant remis à l'air libre, tous les phénomènes disparaissaient. Mais si l'expérience se prolongeait plus de 5-7 minutes, le rappel à la vie était impossible. Hirt explique la mort par la paralysie du centre respiratoire, paralysie due à l'irritation

(1) Hirt. *Die Krankheiten der Arteiter.* 1 volume, 2ᵉ part., p. 49 et 53, 1873.

des filets pulmonaires du pneumogastrique (Excitation puis arrêt).

Les essais de Poincaré (1) sont beaucoup plus intéressants au point de vue de l'hygiène industrielle. Le premier il a réalisé l'intoxication lente ou chronique, quelques-unes de ses expériences ayant duré, sans interruption, 46 jours (Exp. IX). Ses animaux (cobayes) étaient placés dans des caisses de 1 mètre cube, où le sulfure de carbone s'évaporait dans des « encriers ». L'auteur se contente de dire que ces caisses étaient bien ventilées et que l'odeur de sulfure de carbone y était beaucoup moins forte que dans les ateliers où l'on manipule ce produit. Il déclare n'avoir jamais observé la période d'excitation décrite par Delpech. Il n'a vu que des paralysies, des paraplégies, et il rapporte les mouvements spasmodiques qui existèrent, dans quelques cas, à des convulsions agoniques.

Ces recherches de Poincaré avaient surtout un sens anatomo-pathologique, et les lésions trouvées portaient en plus grande partie sur la substance nerveuse, en particulier sur la substance cérébrale. Macroscopiquement, encéphale ayant perdu sa consistance et par place sa couleur qui est blanc jaunâtre. Microscopiquement, dissémination considérable de la myéline, qui se rassemble en gouttes pour former des amas plus ou moins marqués, au milieu desquels on voit bon nombre de tubes nerveux vides et flétris. Et l'auteur attribue la mort à un ramollissement à forme diffuse dû à la présence dans l'intimité des tissus, de vapeurs de sulfure de

(1) Poincaré (de Nancy). Recherches expérimentales sur les effets des vapeurs de sulfure de carbone. *Archives de physiologie*, 1879.

carbone. Poincaré aurait même trouvé dans les artérioles capillaires de l'encéphale un liquide incolore donnant à l'œil « la sensation de sulfure de carbone » et ne réagissant pas d'ailleurs au réactif iodo-ioduré, le seul que Poincarré employait.

C'est dans un but un peu différent que Thomassia (1), de Paris, a étudié les effets du sulfure de carbone. Il s'est occupé du mécanisme et des causes de la mort dans l'intoxication suraiguë par cette substance. En faisant absorber le sulfure de carbone par la voie pulmonaire, Thomassia, plaçant différents animaux sous une cloche de verre, déterminait la mort des grenouilles en 2 minutes en moyenne, des cobayes en 2 minutes 1/2, avec 6 cent. de sulfure pour les grenouilles et 15 cent. pour les cobayes (en moyenne). Les animaux, après une période de convulsions, mouraient dans le collapsus avec quelques trémulations.

Thomassia a également institué des expériences en introduisant le sulfure de carbone par la voie veineuse, par la voie gastrique, par la voie hypodermique.

Il conclut que dans l'intoxication suraiguë la mort survient tout simplement par asphyxie, le sulfure de carbone constituant un gaz irrespirable. « Le sang chargé de sulfure de carbone perd ses propriétés nutritives et respiratoires... il survient une dyspnée violente avec contractures tétaniques qui dérivent ou de l'anémie ou de l'action de l'acide carbonique sur les centres respiratoires. » Et plus le poison se répand vite dans le torrent

(1) De l'intoxication suraiguë par le sulfure de carbone, par le Dr Arrigo Thomassia, professeur de médecine légale de Paris. Analysé par Gilles de la Tourette, *Annales d'hygiène*, 3e série, t. VII, 1882.

circulatoire, plus la mort est rapide : 120 à 200 gr. par l'estomac, 12 à 15 sous la peau, 2 gr. 25 dans la veine jugulaire.

Thomassia a, en effet, constaté d'intéressantes modifications des globules rouges. Quelle que soit la voie d'introduction du sulfure de carbone employée, il a constaté que les globules rouges étaient ratatinés suivant leurs diamètres avec tendance à prendre une forme ronde ; d'autres présentaient des opacités, des points noirâtres assez abondants pour empêcher de distinguer le noyau central (grenouille) ; d'autres encore prenaient une forme triangulaire ou étoilée. Enfin, il y avait dans le sérum des points brillants qui s'accolaient aux globules. A ce propos, Thomassia cite Hermann (1) qui aurait montré que le sulfure de carbone agit en enlevant au stroma des globules la graisse phosphorée qui leur est propre, et Lewin (2), qui aurait trouvé, par l'analyse spectrale, l'hémoglobine réduite en hématine.

A propos de ces lésions sanguines dans l'intoxication aiguë ou lente par le sulfure de carbone, il faut citer, ici, le travail de Kiener et Engel (3). Leurs expériences ont porté sur 12 lapins, auxquels ils ont fait absorber du sulfure de carbone par la voie pulmonaire (2 expériences : inhalations répétées 4 à 5 fois par jour pendant 2 à 3 jours) ; par la voie sous-cutanée (2 expér. : 1 gr. de $CS^2$ pur d'heure en heure jusqu'à la mort

(1) Hermann cité par Thomassia.

(2) Lewin, cité par Thomassia.

(3) Kiener et Engel. Note sur les altérations d'ordre hématique produites par le sulfure de carbone sur l'économie (Note présentée par Charcot) *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, t. 103, p. 394, 1886.

(4 expér. : 1 gr. par jour pendant 4 à 6 jours ; 3 expér.: 0,3 à 0,6 en solution huileuse pendant 12 à 60 jours) ; par la voie gastrique (1 expér. : 0 gr. 3 de $CS^2$ par jour pendant 15 jours, puis 0,6 pendant 1 mois, puis 1 gr. par jour pendant 1 mois).

Dans les intoxications massives, le sang examiné pendant la vie ou après la mort de l'animal, présentait des globules rouges allongés, avec un, deux ou trois points plus ou moins étirés ; mais Kiener et Engel n'ont jamais vu pendant la vie de fragmentations des globules.

Beaucoup de ces derniers étaient plus volumineux, plus pâles, plus fluides. Ils n'ont jamais observé de dissolution rapide des globules, jamais d'hémoglobine dans les urines ; ils n'ont jamais retrouvé le pigment de Schwalbe (1).

Mais d'une façon constante, et surtout dans les cas d'intoxication prolongée ayant amené la mort, Kiener et Engel ont trouvé un pigment ferrugineux dérivant de la matière colorante du sang. Ce pigment ne se colorait pas en bleu par le ferrocyanure de K, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, mais le sulfure ammoniaque donnait une coloration noire intense, et ce réactif est considéré par les auteurs, avec Quincke, comme suffisamment caractérique d'un pigment ferrugineux. Ce pigment, qui existe en petite quantité à l'état normal, dans la rate et la moelle osseuse, se retrouvait en quantité considérable surtout dans la rate, au cours de l'intoxication sulfo-carbonée expérimentale. De plus,

(1) Schwalbe (*Congrès des naturalistes Allemands.* Magdeburg, 1884), cité par Kiener et Engel, aurait produit de la mélanémie et de la mélanose de la plupart des organes après 4 à 8 semaines d'intoxication.

le sang de la veine splénique, de la veine-porte, des capillaires hépatiques, contenait de grandes et de petites cellules, renfermant des gouttes de ce même pigment. Ces cellules n'existaient pas dans la circulation périphérique. Donc, concluent Kiener et Engel, le sulfure de carbone est un agent attaquant la vitalité du globule rouge et précipitant son usure physiologique.

Les travaux de Thomassia, de Kiener et Engel, ont certainement un grand intérêt au point de vue physiopathologique pur ; ils sont moins intéressants au point de vue de l'hygiène industrielle.

La thèse de Sapelier (1) est, au contraire, d'un intérêt capital à cet égard. Pour cet auteur, le sulfure de carbone ne serait pas toxique, et l'action nocive de ce produit tient aux impuretés qu'il renferme, en particulier à l'hydrogène sulfuré.

Comme on le voit, c'est la négation complète de la théorie de Delpech, et, au point de vue hygiénique, la conclusion à tirer, c'est l'emploi du sulfure de carbone chimiquement pur.

L'auteur commence par étudier les impuretés du sulfure de carbone. Il montre que, avec le procédé habituellement employé pour la production du sulfure de carbone, il se forme toujours de l'hydrogène à l'état naissant ; et l'hydrogène, comme l'a montré A. Girard (1) réagit sur le sulfure de carbone, qui lui abandonne la moitié de son soufre en formant de l'hydrogène sulfuré et un produit complexe, le disulfométhylène. Il se formerait de plus des sulfhydrates de disulfométhylène.

(1) Sapelier. *Etude sur le sulfure de carbone.* Thèse de Paris, 1884-1885.
(2) A. Girard. Communication orale à Sapelier.

La distillation de ce sulfure, telle qu'elle est pratiquée afin d'obtenir le sulfure du commerce, n'arrête que le soufre brut en excès, et l'odeur infecte du sulfure de carbone de commerce tient à ces produits que nous avons énumérés plus haut. Sapelier insiste surtout sur la présence de l'hydrogène sulfuré « qui existe, dit-il, en proportion plus ou moins considérable, mais toujours assez forte. » Il a recherché l'hydrogène sulfuré dans de nombreux échantillons de sulfure de carbone du commerce et l'a toujours rencontré. Notons ici que le réactif employé était le papier à l'acétate de plomb, qui noircit en présence de l'hydrogène sulfuré. Dans le sulfure de carbone pur, purifié par des procédés assez complexes, il n'y a jamais d'hydrogène sulfuré.

En outre, Sapelier croit avoir démontré que le sulfure de carbone pur, en présence de l'air atmosphérique et de la lumière, donne de l'hydrogène sulfuré. Voici comment il a cru le démontrer (Exp. XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIV) : prenant du sulfure de carbone pur, à odeur chloroformique, il vérifie qu'il ne noircit pas au contact de l'acétate de plomb. Il le laisse à l'air, flacon débouché (Exp. XXIX) et, un mois plus tard, il voit que les papiers à l'acétate de plomb placés au goulot du flacon ont noirci.

De même il se forme de l'hydrogène sulfuré, quand le sulfure de carbone se trouve en présence de l'alcool (Exp. XXXV) : réactif, acétate de plomb, précipité noir, donc hydrogène sulfuré. De même en présence de l'ammoniaque.

Par conséquent, pour Sapelier : « Pendant sa fabrication, et du fait même de cette fabrication, le sulfure de

carbone s'altère et se charge d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré : au contact de l'air et dans certaines conditions indéterminées, il s'altère encore et donne de l'hydrogène sulfuré, soit liquide, soit en vapeurs ; est-il en contact avec de l'ammoniaque, il se décompose pour former de l'hydrogène sulfuré ; enfin, en présence de l'alcool éthylique ou méthylique, il se décompose encore pour donner de l'hydrogène sulfuré ».

Sapelier institue donc ses expériences avec du sulfure de carbone pur préparé pour lui par la maison Adrian. Il essaye d'abord des injections sous-cutanées. Une seule expérience (Exp. XLIV), dans laquelle il tue en 2 heures un cobaye de 600 gr. avec 1 gr. 60 de sulfure pur, lui semble suffisante pour démontrer que son produit est différent du produit employé par Thomassia, parce que le cobaye injecté n'a pas présenté de période d'excitabilité musculaire. Quant au cobaye de l'expérience XLVI, du rat blanc de l'expérience XLVII, leur mort s'explique par les eschares étendues, consécutives à l'injection. Et Sapelier rapproche les ulcérations de l'estomac et du duodenum qu'il a trouvé dans ces cas, des mêmes lésions qu'on observe à la suite de brûlures étendues.

Par voie veineuse, il a injecté à un chien de 5 kilog. 100 gr. d'eau sulfo-carbonée (Eau 1,000 — C $S^2$ 20) et l'animal n'a présenté que quelques phénomènes peu marqués (inquiétude, tendance au sommeil). Deux heures après, tout avait disparu.

Par voie gastrique, l'animal succombe par surdistension de l'estomac. Cependant Sapelier a pu faire absorber à des chiens jusqu'à 40 centig. de sulfure de carbone par 24 heures.

Mais les recherches de Sapelier qui ont trait à l'action du sulfure de carbone absorbé par la voie pulmonaire sont d'un intérêt beaucoup plus grand au point de vue de l'hygiène industrielle.

Dans une baraque cubant 12 mètres cubes, il fait évaporer du sulfure de carbone pur (250 cent. cubes par jour pendant 19 jours, 350 cent. cubes par jour pendant 15 jours et 500 cent. cubes par jour pendant 23 jours. L'expérience a duré en tout 57 jours consécutifs. Des papiers à l'acétate de plomb étaient placés de temps en temps à l'intérieur de la baraque, et leur coloration plus ou moins intense indiquait la quantité approximative d'hydrogène sulfuré formé.

Un chien et un lapin (Exp. LXI, LXII) qui sont restés dans la baraque pendant la première période de l'expérience (19 jours) et presque pendant toute la deuxième (15 jours), n'ont présenté aucune espèce d'accidents.

Un coq, mis dans la baraque en même temps que les animaux précédents (Exp. XLIV), a perdu de son poids à la fin de la deuxième période de l'expérience, sa crête a pâli, il chancelle, il ne chante plus. Mis alors en plein air, tous les symptômes de faiblesse vont en s'accentuant : il ne peut plus se tenir sur ses pattes ; celles-ci, pourtant, ne sont pas paralysées. Mais deux mois après, l'état s'améliore et, au bout de trois mois, il a reprisson état normal.

6 cobayes (Exp. LXV à LXX) succombent au bout de 23 jours, brusquement, sans avoir présenté aucun phénomène pathologique les jours qui précédèrent la mort. A l'autopsie, comme seule lésion remarquable, noyaux disséminés de broncho-pneumonie.

4 cobayes (Exp. LXXI à LXXIV) succombent au bout de 17 jours, aussi brusquement. Mêmes lésions à l'autopsie.

Comme les papiers à l'acétate de plomb présentent dans le premier cas « une coloration brune très nette » dans le second « ils sont nettement noircis », l'auteur n'hésite pas à attribuer la mort des cobayes à l'hydrogène sulfuré produit par l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque du fumier sur lequel vivaient ses animaux.

Tels sont les faits sur lesquels Sapelier a édifié sa théorie de la non toxicité du sulfure de carbone, en expliquant les effets nocifs de cette substance par les impuretés qu'elles contiennent sous la forme qui sert aux usages industriels.

Un certain nombre d'auteurs ne sont pas loin d'adopter cette manière de voir. Voyons cependant si cette théorie peut être soutenue avec les preuves qu'apporte Sapelier.

Tout d'abord, il nous semble que les expériences de Sapelier manquent absolument de déterminisme scientifique rigoureux. Il nous semble impossible de conclure, comme le fait Sapelier à la suite de 3 expériences d'injections sous-cutanées : 1 gr. 50 de sulfure de carbone en une fois (cobaye), de 0 gr. 40 en une fois (rat blanc), de 2 gr. en 3 jours (cobaye). L'auteur conclue, en effet, que Thomassia a injecté autre chose que lui (comprendre hydrogène sulfuré), parce qu'un premier cobaye à lui, Sapelier, est mort sans avoir présenté de phases d'excitabilité musculaire, parce que ses deux autres animaux ont eu de larges eschares. Il y a là une conclusion prématurée, certes, et qui sent un parti pris. De plus, mises à part, les expériences de Thomassia qui n'indique

peut-être pas avec beaucoup de précision la dose de sulfure injecté, Verniolle (1) rapporte dans sa thèse des expériences inédites d'André et de Baylac, qui ont tué en 5 minutes un lapin avec 4 cent. 35 de sulfure de carbone pur injecté d'un seul coup, en 3 jours, un cobaye recevant sous la peau 1 gr. par jour ; il rapporte également des expériences faites par Baylac et par lui sur des cobayes. Il n'a jamais observé d'eschares, a vu la période d'excitation décrite par Delpech et conclue qu'il faut, pour obtenir la mort, de 2 à 3 gr. de sulfure de carbone par kilog. d'animal, en injection sous-cutanée. Voilà donc que la dose injectée peut être en partie suffisante pour expliquer les quelques différences dans les phénomènes expérimentaux observés.

Quant aux conclusions que Sapelier tire de ses expériences par inhalations, elles nous paraissent tout à fait prématurées. Deux lots de cobayes sont morts brusquement, sans aucuns phénomènes prémonitoires, et comme les papiers à l'acétate de plomb étaient plus noirs que de coutume, c'est l'hydrogène sulfuré qui est la cause de la mort de ces animaux. Nous verrons plus loin ce qu'il faut penser de la valeur du réactif que Sapelier employait pour reconnaître l'hydrogène sulfuré. Mais comment, très probablement d'une simple coïncidence, tirer une conclusion de cause à effet ? Enfin Sapelier est illogique avec lui-même, puisqu'il donne plus bas, dans sa thèse, comme argument en faveur de sa théorie, l'analogie des phénomènes cliniques entre l'intoxication par le sulfure de carbone telle que l'a décrite Delpech

(1) Verniolle. *Contribution à l'étude de l'intoxication aiguë par le sulfure de carbone.* Thèse de Toulouse, 1899-1900.

et l'intoxication par l'hydrogène sulfuré. Et ses cobayes sont morts tout à coup sans aucun des signes qu'il admet lui-même.

Les dernières expériences de Sapelier nous suggèrent une idée toute différente. Ce qui nous étonne, c'est que ses animaux, surtout le chien et le lapin (Exp. LXI et LXII), n'ont présenté absolument aucun trouble. Cependant, ils sont restés de longs jours dans une atmosphère qui contenait au moins 0 gr. 026 de sulfure de carbone par litre, si, comme le dit Sapelier, sa baraque à expérience était hermétique. Et ce n'est pas l'ouverture de la porte deux ou trois fois par jour qui pouvait amener une ventilation bien énergique. 0 gr. 026 par litre est une dose énorme, si l'on s'en rapporte aux chiffres exacts fournis par Lehmann dans son remarquable travail. C'est à se demander si dans certaines conditions encore inconnues, le sulfure de carbone ne se transformerait pas assez rapidement en une substance non toxique pour l'organisme de l'animal. Sidot (1) n'a-t-il pas signalé que le sulfure de carbone pur se décompose en présence de la lumière solaire, en donnant naissance à un gaz particulier et à une matière rouge floconneuse spéciale. Il est vrai qu'il laissait son sulfure de carbone exposé à la lumière pendant assez longtemps. Cependant il nous semble qu'il y a là une hypothèse intéressante à émettre, et nous regrettons que ni nos connaissances en chimie, ni le temps ne nous aient permis de la vérifier expérimentalement. Elle expliquerait, en tout cas, certains résultats expérimentaux, aussi bien que la rareté

(1) Sidot. *Compte-rendu de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 179, année 1872.

relative des accidents dus au sulfure de carbone, mise en rapport avec la très considérable consommation de ce produit.

Quoi qu'il en soit, il est d'autres critiques encore que l'on peut faire à la théorie émise par Sapelier. En effet, il n'a fait absolument aucune recherche précise sur les effets toxicologiques ni de l'hydrogène sulfuré, ni des autres impuretés contenues dans le sulfure de carbone. Rien non plus dans son travail sur les quantités d'hydrogène sulfuré contenu dans le sulfure de carbone industriel. Lehmann s'est particulièrement attaché à l'étude de ce côté de la question. Tout d'abord, dans les nombreux échantillons de sulfure de carbone qu'il a examinés, il n'a retrouvé qu'une seule fois de l'hydrogène sulfuré, et encore en quantité extrêmement faible. En évaporant dans des caisses ou des chambres d'inhalation du sulfure de carbone chimiquement pur ou de sulfure de carbone tel qu'on l'emploie dans l'industrie, jamais, même *qualitativement*, Lehmann n'a pu retrouver une trace d'hydrogène sulfuré. De plus, personne n'a jamais montré que des traces d'hydrogène sulfuré capables de noircir le papier à acétate de plomb fussent nuisibles à la santé. Enfin Westberg (1), expérimentant sur des chats, Lehmann également sur des chats qui, d'après Westberg, sont particulièrement sensibles, n'ont jamais trouvé de différences entre l'action du sulfure chimiquement pur, à odeur chloroformique, et le sulfure de carbone impur, jaunâtre, sentant les œufs pourris. En dernier lieu, enfin, les symptômes que Lehmann a obser-

(1) Westberg. *Beiträge zur Kenntnis der schwefelkohlenstoffergiftung.* Dissertation Dorpat, 1891.

vés sur l'homme, en expérimentant avec du sulfure de carbone pur, sont les mêmes que ceux que Delpech a décrits, bien qu'étudiant les effets du sulfure de carbone impur.

Par conséquent, il nous est logiquement permis de conclure que seul le sulfure de carbone est toxique.

Malgré l'intérêt qu'elles présentent à certains égards, les recherches des auteurs précédents ont le gros défaut, au point de vue de l'hygiène industrielle, de manquer de dosage rigoureux. La richesse de l'air en sulfure ne peut être calculée que d'une façon toute approximative et elles ne nous donnent aucun chiffre de sulfure de carbone en rapport avec la nature et l'importance des symptômes observés. Lehmann a comblé ces lacunes, et ses expériences ont un gros intérêt au point de vue qui nous occupe particulièrement.

L'animal en expérience (chat et lapin) était placé dans une caisse de verre dans laquelle on faisait arriver une quantité connue d'air chargé d'une quantité connue de sulfure de carbone. Pour cela, le sulfure de carbone pur ou impur, suivant les cas, était placé dans un flacon à deux tubulures, en verre, de 1 litre de capacité et rempli à moitié. Par une des tubulures, on faisait arriver dans le flacon de l'air préalablement desséché, lequel air, chargé de vapeurs de sulfure de carbone, ressortait par l'autre tubulure. Pour obtenir une température, et par conséquent une évaporation constante, le flacon contenant le sulfure de carbone était placé dans de la glace pilée ou dans un courant d'eau. La concentration de l'air pouvait être réglée soit en chauffant le flacon, soit en augmentant la quantité d'air admise. La différence

entre le poids du flacon rempli de sulfure avant et le poids à la fin de l'expérience donnait la quantité de sulfure évaporé. La quantité d'air qui a passé est lue au gazomètre ; une simple division donne la teneur de l'air en sulfure de carbone par litre. Lehmann dit avoir obtenu ainsi des constantes très satisfaisantes.

Il a fait ainsi 21 expériences sur des chats et 9 sur des lapins. Voici les résultats de ces expériences instituées ainsi que nous le disons plus haut.

1 millig. 2 à 1 millig. 5 de sulfure de carbone par litre ne produit aucun effet sur le chat au bout de 8 heures. On n'observe qu'un peu de fatigue.

Avec 2 millig. 6, déjà au bout de 5 heures on a une action nette. L'animal commence à osciller, à saliver, à dormir. Au bout de 7 h. 1/2, l'animal oscille plus fort, il est obligé de s'appuyer sur le mur ; plus tard, il ne peut plus se tenir sur ses pieds. Puis surviennent des mouvements convulsifs des extrémités, parfois du tronc.

Avec 4 à 5 millig. par litre, les symptômes convulsifs et paralytiques surviennent déjà au bout de 3 heures. Avec 7 à 8 milligr, au bout de 2 heures, avec 10 à 11 millig., après 1 h. 1/2.

Les animaux jeunes semblent plus sensibles, d'une façon générale. Les lapins, eux, sont moins sensibles que les chats ; en particulier, les phénomènes nerveux, manquent alors qu'ils sont déjà très marqués chez les chats.

En résumé, Lehmann a toujours retrouvé dans l'intoxication aiguë par le sulfure de carbone les deux phases d'excitation et de dépression que Delpech avait décrites dans l'intoxication chronique. Cependant, au début de l'expérience, l'animal se tenait tranquille, au repos,

comme plongé dans un demi-sommeil ; alors venait une période pendant laquelle survenaient des vomissements (assez souvent), des tiraillements, des mouvements incoordonnés, des secousses de muscles ou de groupes musculaires. Puis la sensibilité diminuait, ainsi que les reflexes qui disparaissaient un peu plus tard. Enfin apparaissait une paralysie progressive à début périphérique, suivie de la paralysie des muscles respiratoires déterminant la mort. Le cœur conserve son activité plus longtemps que l'appareil respiratoire. Le sulfure de carbone agit donc, d'après Lehmann, presque exclusivement sur les centres nerveux. La salivation, très marquée, ne peut être interprétée comme un phénomène d'origine périphérique, car manquaient les autres phénomènes d'irritation locale, du côté des yeux ou du nez, par exemple.

Tout à fait intéressantes sont les expériences que Lehmann fit sur l'homme. Dans une première série d'expériences, il plaçait le sujet (de constitution assez faible) dans une petite pièce de 3 mètres cubes seulement ; dans une deuxième série, le sujet (très bien constitué), respirait dans une chambre de 33 mètres cubes.

Dans ces chambres d'inhalation, le sulfure de carbone était placé sur des petites soucoupes en quantité variable, suivant le degré de concentration qu'on désirait obtenir, et l'air était brassé avec des éventails. Lehmann dit avoir ainsi obtenu une concentration d'une constance suffisante. Celle-ci était déterminée en aspirant l'air de la chambre d'inhalation à travers deux tubes de Liebig contenant une solution saturée de potasse dans l'alcool éthylique. Le dosage était pratiqué par la liqueur titrée d'iode. Enfin les séances d'inhalations étaient suffisam-

ment espacées pour qu'on n'eut pas à craindre la production de l'intoxication chronique dont les symptômes seraient venus se mêler à ceux de l'intoxication aiguë.

Dans ces conditions expérimentales, les faits observés par Lehmann concordent absolument avec ceux décrits par Delpeuch comme première phase de l'intoxication chronique. Les premiers phénomènes n'apparaissaient qu'au moment où l'odeur de sulfure de carbone commençait à devenir légèrement perceptible. Ils consistaient en chatouillements dans le pharynx, le larynx, avec souvent excitation à la toux ; en plus, irritation assez pénible du côté des yeux. Les phénomènes psychiques étaient peu marqués ; une ou deux fois seulement les sujets en expérience (deux docteurs en médecine) ont présenté un état de gaîté non motivé. Peu à peu s'installe une céphalée localisée en un point du crâne et changeant de place avec les changements de position de la tête. Tous les efforts, physiques ou intellectuels, retentissent douloureusement dans la tête, qui est rouge, chaude. A mesure que la céphalalgie devient plus pénible, apparaît une légère somnolence, une torpeur qui rend pénible le moindre effort. On note quelquefois du vertige, dans certains cas assez marqué ; les nausées ne manquaient jamais avec une forte concentration. Le premier des sujets en expérience a remarqué deux fois une diminution notable de sa sensibilité périphérique, alors que l'activité cérébrale était encore bonne. A la fin de l'expérience, la démarche manquait de certitude ; il y avait du vacillement. Les phénomènes d'intoxication, surtout la céphalée, persistaient le lendemain pour ne disparaître que le surlendemain généralement.

Si maintenant nous rapportons les phénomènes morbides observés à la teneur de l'air en sulfure de carbone et à la durée de l'expérience, nous obtenons les résultats suivants :

Avec 0 millig. 5 à 0 millig. 7 de sulfure de carbone par litre, aucun symptôme. Avec 1 millig. à 1 millig. 2 pendant les premières heures, céphalalgie, assoupissement. Après 8 heures, le sujet se sent dans un état fort pénible. Après 24 heures d'inhalation, le sujet est encore malade le lendemain.

Avec 1 millig. 5 à 1 millig. 6, la céphalalgie apparaît au bout d'une demi-heure. Si le sujet reste 4 heures en expérience dans ces conditions, on observe des conséquences tardives.

Avec 2 millig. 5, céphalalgie apparaissant très rapidement, durant plusieurs heures si le séjour dans la chambre d'inhalation se prolonge 1 h. 1/2 à 3 heures.

Avec 3 millig. 5, apparition très rapide de tous les symptômes. Au bout de 30 minutes, vertige.

Avec 4, 6, 7 et 10 millig. par litre, mêmes symptômes très rapidement apparus. Au bout d'une demi-heure ou 1 heure de séjour, symptômes sérieux et suites tardives, longues et graves.

On voit immédiatement le très grand intérêt de ces expériences si rigoureuses au point de vue de l'hygiène industrielle. Quand elles n'auraient que pour résultat de nous faire connaître la dose minima, non dangereuse, que peut contenir l'atmosphère d'un atelier de vulcanisation, par exemple, leur intérêt serait déjà grand. La dose indifférente est, pour Lehmann, de 0 millig. 5 à 0 millig. 7 de sulfure de carbone par litre d'air. Il est

vrai qu'il expérimentait sur des sujets non alcooliques, et l'on connaît les prédispositions des alcooliques à l'intoxication sulfo-carbonée. Il est vrai encore que ses expériences ne duraient pas assez longtemps et que les conditions sont différentes pour ces ouvriers qui, pendant 10 à 12 heures par jour, reviennent chaque jour, pendant de longues périodes, respirer dans une atmosphère contenant du sulfure de carbone. Aussi n'est-il pas étonnant, et nos dosages semblent le prouver, que des doses sensiblement plus faibles, mais répétées, produisent, à la longue, certains accidents qui se rapprochent beaucoup de ceux décrits par Lehmann.

## CHAPITRE II

### Méthodes de dosage du sulfure de carbone. — Technique employée.

Pour les recherches que nous voulions faire, il nous a été tout d'abord indispensable de posséder une méthode de dosage simple, facile, sûre, en même temps que très sensible, nos recherches devant porter sur des quantités très faibles de sulfure de carbone. Et avant d'adopter définitivement la méthode indiquée par Gastine (1), nous en avons essayé deux autres.

Tout d'abord, la méthode de Grete (2). Elle repose sur la transformation du sulfure de carbone en xanthate de potasse. Cette transformation s'obtient de la façon la plus simple. Le sulfure de carbone se dissout, en effet, dans la potasse alcoolique, c'est-à-dire dans une solution saturée de potasse dans l'alcool éthylique, fonctionnant alors comme éthylate potassique, en donnant du sulfothiocarbonate éthylpotassique (3) ou xanthate de potassium.

(1) Gastine. Sur le dosage de faibles quantités de $CS^2$ dans l'air, dans les gaz, dans les sulfo-carbonates. *Comptes-rendus de l'Ac. des Sciences*, année 1884, t. 69, p. 1588.

(2) Grete. Sur le xanthate de potassium employé pour le dosage du $CS^2$, des sels de cuivre et des alcalis caustiques, même en présence de carbonates alcalins et des composés sulfurés. *Bulletins de la Société chimique de Paris*, 1877, t. 27, p. 473.

(3) Denigès. *Chimie analytique*, 1898.

$$CS^2 + C^2 H^5 OK = CS < \begin{matrix} OC^2 H^5 \\ SK \end{matrix}$$ ou xanthate

de potasse. Ce corps est ainsi nommé justement à cause du précipité jaune qu'il donne avec le sulfate de cuivre.

Le procédé de Grete consiste à titrer le xanthate de potassium par une solution normale au 50e de sulfate de cuivre. Une telle solution renfermant 0 gr. 0012672 de cuivre par centimètre cube correspond, d'après Grete, à 0 gr. 006404 de xanthate de potasse et à 0 gr. 00304 de sulfure de carbone. Le précipité jaune de xanthate de cuivre doit se déposer par agitation, et la fin de la réaction est marquée par l'absence de trouble quand on ajoute de la liqueur cuivrique.

Nous avons procédé ainsi que l'indique Grete. Nous avons bien obtenu le précipité jaune orangé de xanthate de cuivre. Mais une petite partie seulement de ce précipité tombait au fond du tube à essai, une autre partie restant à la surface et ne se déposant pas. De la sorte, il était impossible de voir la fin de la réaction. De plus, dans certains cas, et au cours de la réaction, il apparait en même temps que le précipité jaune de xanthate un précipité verdâtre abondant qui troublait complètement la marche de l'opération ; aussi avons-nous dû renoncer à cette méthode de dosage.

Nous avons essayé ensuite, sur les indications de M. le Profr agrégé Langlois, d'appliquer au dosage du sulfure de carbone un procédé de recherche quantitative de ce corps, décrit par Sestini (1). Le procédé de Sestini

(1) Sestini. *Bulletins Société chimique*, t. XVII, p. 253, cité par *Dictionnaire de chimie*, de Wurtz, suppl., 1re partie, p. 425.

est le suivant : si l'on chauffe à 50° 10 cent. cubes de la solution aqueuse de sulfure de carbone, l'addition d'acétate de plomb donne un abondant précipité noir de sulfure de plomb. C'est là une réaction extrêmement sensible ; si l'on étend la solution de sulfure de carbone de dix fois son volume d'eau, on obtient encore le précipité de sulfure de plomb. La réaction serait même sensible au 10,000e. En partant de cette réaction, nous aurions procédé de la façon suivante :

Nous aurions fait dissoudre le sulfure de carbone dans l'alcool. En effet, si le sulfure de carbone est soluble dans l'eau comme l'ont montré Ckiandi-Bey (1) et Peligot (2), on n'est pas d'accord sur le degré de sa solubilité d'une part (Ckiandi-Bey, 0 gr. 002 à 0 gr. 003 par litre à 18 à 20°, Peligot, 4 gr. 52 par litre à temp. ordinaire), et d'autre part il est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu (3). Alors, ayant préparé, ex-temporane, une solution alcoolique de potasse et d'acétate de plomb, versée par moitié dans deux tubes à essais, nous aurions traité l'un de ces tubes par la solution alcoolique de sulfure de carbone à doser, l'autre par une solution alcoolique à teneur connue en sulfure de carbone. La comparaison de la coloration des deux tubes à essais nous aurait permis de dire la quantité de sulfure de carbone contenue dans la liqueur à examiner. Ou encore dès l'apparition du précipité dans le premier tube (où

(1) Ckiandi-Bey. Sur les propriétés antiseptiques $CS^2$. *Comptes-rendus Académie des Sciences*, 1884, t. 99, p. 509.

(2) Peligot. Note sur $CS^2$ et sur l'emploi de sa dissolution. *Comptes-rendus Académie des Sciences*, 1884, t. 99, p. 587.

(3) *Dictionnaire de chimie*, de Wurtz, suppl., 1re partie, p. 423.

l'on verse la liqueur à doser) nous aurions cherché dans le second tube en versant la solution titrée de sulfure de carbone une coloration de même intensité. Connaissant la quantité de sulfure versée dans le second tube pour obtenir la même coloration que dans le premier, nous aurions pu dire que dans le premier tube nous avions *au moins* autant de sulfure de carbone.

Nous avons fait de nombreux essais avec cette méthode. Mais elle nous a paru très infidèle. Il est, en effet, très difficile de décider exactement quand les colorations sont identiques dans les deux tubes à essai. Tout d'abord, quand on ajoute de l'acétate de plomb dans la solution alcoolique de potasse, il se forme un abondant précipité blanc. Il est vrai qu'avec un peu d'habitude on peut proportionner les deux substances de façon à obtenir très peu de précipité et une coloration blanche de la liqueur peu marquée. Pourtant, même dans ces conditions, quand on a affaire à des solutions très faibles de sulfure de carbone, le précipité noir de sulfure de plomb est masqué et l'on n'est jamais sûr d'une modification de coloration. Aussi, devant ces difficultés, avons-nous renoncé à cette méthode de dosage colorimétrique.

Nous avons adopté la méthode de Gastine (1) qui, elle, nous a donné d'excellents résultats. Notons que c'est la méthode employée par Lehmann. Elle consiste d'abord à transformer le sulfure de carbone en xanthate de potassium, comme dans le procédé de Grete. Pour ceci, rien de plus simple, il suffit de mettre en présence le sulfure de carbone et la solution alcoolique de potasse.

(1) Gastine. *Loco citato.*

Gastine conseille d'employer l'alcool absolu et la potasse récemment fondue, toute trace d'eau réduisant la sensibilité du réactif. Ce xanthate, traité par l'iode, perd son métal en doublant sa molécule pour former le dioxysulfocarbonate d'éthyle ou disulfure éthylsulfocarbonique ou dixanthyle (1) selon la formule :

$$\begin{matrix} CS < \begin{matrix} OC^2 - H^5 \\ SK \end{matrix} \\ CS < \begin{matrix} OC^2 - H^5 \\ SK \end{matrix} \end{matrix} + 2\,I = 2\,KI + \begin{matrix} CS < \begin{matrix} OC^2\,H^5 \\ S \end{matrix} \\ I \\ S \\ CS < \begin{matrix} I \\ OC^2\,H^5 \end{matrix} \end{matrix}$$

C'est la dixanthyle qui se présente sous forme d'un trouble laiteux, en fines gouttelettes huileuses. Il faut opérer dans une liqueur bien neutre. Si la liqueur est acide, le précipité se forme sous l'aspect de grosses gouttes huileuses que la liqueur d'iode attaque mal. Gastine dit qu'une liqueur d'iode renfermant 1 gr. 68 d'iode correspond à 1 gr. et chaque centimètre cube à 0 gr. 001 de sulfure de carbone. Delachenal et Mermet (2) proposent une solution déci-normale d'iode : 1 cent. cube d'une telle solution est équivalente à $\frac{1}{10.000}$ de sulfure de carbone, c'est-à-dire à 0 gr. 0076 de sulfure de carbone.

Nous avons préféré suivre le conseil de Gastine qui consiste à préparer une liqueur d'iode qu'on titre par rapport à une quantité connue de sulfure de carbone. Et nous avons procédé de la façon suivante pour obtenir notre solution titrée :

Ayant fait sublimer de l'iode pur du commerce,

(1) Denigès. *Loco citato.*

(2) Delachenal et Mermet, cité par Denigès.

nous en avons fait dissoudre 12 gr. dans 1,500 gr. environ d'eau distillée, à l'aide de 50 gr. d'iodure de potassium pur n'agissant pas sur l'empois d'amidon. Cette solution a été conservée, à l'abri de la lumière, dans un flacon coloré, bouché à l'émeri, et c'est elle qui nous a servi pour tous nos dosages. Puis, dans une ampoule à long col, nous avons fait monter du sulfure de carbone pur, c'est-à-dire du sulfure de carbone pur de la maison Fontaine, distillé deux fois par nous. Le liquide ainsi obtenu était incolore, légèrement opalescent, à bonne odeur chloroformique. On pèse cette ampoule contenant le sulfure de carbone, puis on fait tomber deux gouttes de sulfure dans 50 cent. cubes de la solution alcoolique de potasse (alcool à 95° pastilles de potasse caustique de Fontaine) et on pèse ; la différence donne la quantité de sulfure tombée dans la solution de potasse. On agite bien, on chauffe légèrement pour que la transformation du sulfure en xanthate soit complète. C'est avec cette solution que nous avons titré notre solution d'iode. Nous avons pris la moyenne de 5 essais, portant chacun sur 10 cent. cubes de solution de xanthate. Nous avons ainsi déterminé que 1 cent. cube de notre solution d'iode correspondait à 0 gr. 00156 de sulfure de carbone pur.

Pour recueillir l'air contenant le sulfure de carbone à doser, nous avons toujours procédé de la façon suivante :

Nous nous servions d'un flacon de verre d'une capacité de 5 litres et présentant deux tubulures à sa partie supérieure, avec une autre ouverture pour l'écoulement en bas. Les deux tubulures supérieures, bouchées hermétiquement par des bouchons de caoutchouc, laissaient

passer, l'une, un tube de verre droit, ouvert à son extrémité supérieure et plongeant jusqu'au fond du récipient, l'autre un tube de verre coudé dépassant à peine le bouchon à l'intérieur du récipient. A ce tube coudé était relié, bout à bout, à partir du flacon, deux tubes de Liebig contenant la solution de potasse alcoolique, puis un tube en U contenant de la pierre ponce sulfurique. Flacon, tubes de Liebig, tube en U étaient reliés entre eux par des tubes à vide ; mais ces tubes de caoutchouc étant attaqués par le sulfure de carbone, nous avions toujours soin de mettre au contact les différentes pièces de verre dont nous nous servions. Ouvrant alors le robinet placé à la partie inférieure de notre flacon, l'air étant aspiré, passait dans le tube en V contenant la ponce sulfurique, barbottait dans chacun des tubes de Liebig et venait dans le flacon remplacer l'eau qui s'écoulait, et la quantité d'eau écoulée donnait la quantité d'air qui avait abandonné son sulfure de carbone en passant dans les tubes de Liebig.

Il fallait régler le débit du robinet de façon à ce que notre second tube de Liebig ne contînt pas de sulfure de carbone. De la sorte, nous étions sûr que tout le sulfure avait bien été retenu. Plus cet écoulement est lent, mieux cela vaut certainement ; mais alors la durée de la prise se prolonge outre mesure. Nous avons cherché la vitesse maxima qu'il est possible d'atteindre en restant dans des conditions satisfaisantes, en faisant évaporer une quantité connue de sulfure de carbone dans une petite pièce de 9 mèt. cubes 27 et en recueillant l'air de cette pièce par une ouverture percée au travers de la cloison. Il nous fallait, tout d'abord, ne pas avoir

de sulfure de carbone dans le second tube de Liebig, ensuite retrouver le chiffre de sulfure de carbone évaporé, en tenant compte, autant que possible, de la filtration par les fentes des portes et des fenêtres de la pièce. Dans ces conditions, un debit de 10 à 25 cent. cubes par minute donne des résultats satisfaisants ; jamais on ne trouve de sulfure de carbone dans le second tube de Liebig. (Exemple : Vitesse d'écoulement, 15 cent. cubes par minute. Rien dans le second tube, 36 gr. 26 dans le premier (rapporté au cubage de la pièce) et il s'est évaporé 45 gr. de sulfure). Au delà de 25 cent. cubes, le débit est trop rapide ; à 40 cent. cubes par minute, on retrouve presque autant de sulfure de carbone dans le second tube de Liebig que dans le premier, et le chiffre total de sulfure de carbone obtenu est très au-dessous du chiffre de sulfure de carbone évaporé. (Ex. : Vitesse d'écoulement, 43 cent. cubes par minute, 4 gr. 36 dans le second tube, 6 gr. 86 dans le premier ; en tout, 11 gr. 22 (rapporté au cubage de la pièce), et il s'est évaporé 40 gr. de sulfure de carbone). Signalons ici que la vitesse d'écoulement n'est pas uniforme pendant toute la durée de la prise ; elle diminue nettement à mesure que baisse le niveau de l'eau. Aussi ne faut-il pas croire qu'on a la vitesse moyenne, quand on a la vitesse pour les premières minutes. Ainsi, par exemple, une vitesse de 30 cent. cubes au début donnera une moyenne de 25 cent. cubes d'eau par minute. Il y a là une affaire d'habitude et de tâtonnement assez délicate.

Pour nos dosages à l'usine, une fois la prise d'air terminée, nous versions le contenu de chaque tube de Liebig dans des petits flacons bouchés à l'émeri ; puis le

tube était lavé avec une solution alcoolique de potasse et le produit de ce lavage était également versé dans le petit flacon. L'analyse n'a point besoin d'être faite immédiatement ; elle peut être sans inconvénients remise aux points suivants. Notons ici que nous préparions chaque fois, pour chaque dosage, notre solution alcoolique de potasse. Nous pratiquions le dosage dans un petit ballon lavé chaque fois à la solution alcoolique de potasse. Nos recherches portant sur des quantités minimes de sulfure de carbone, nous avons jugé préférable de ne pratiquer qu'un seul dosage pour le contenu de chaque tube de Liebig. Pour cela nous versions dans le ballon 3 à 5 cent. cubes d'empois d'amidon. Nous neutralisions le mélange en acidifiant par quelques gouttes d'acide acétique, puis en ajoutant peu à peu, avec précaution, une solution saturée de bicarbonate de soude. La liqueur étant neutralisée ou à peine alcaline, on verse lentement goutte à goutte la liqueur titrée d'iode contenue dans une burette de Mohr. Après chaque goutte versée on agite le ballon et nous nous arrêtions quand nous avions une coloration marquée foncée, c'est-à-dire ne disparaissant pas après agitation et après quelques instants de repos.

Remarquons que, dans nos dosages, nous n'avons jamais pu obtenir la belle coloration franchement bleue de l'iodure d'amidon. Toujours nous avons obtenu une couleur bleue légèrement vineuse plutôt que franchement bleue, quelle que soit la quantité de la solution d'iode versée, et nous avons employé de l'amidon pur ne contenant pas de dextrine. D'ailleurs, en faisant des essais avec l'empois d'amidon seul, ou avec l'empois d'amidon plus quelques gouttes d'acide acétique, plus de la solution

de bicarbonate de soude en quantité suffisante pour neutraliser, nous obtenions toujours une coloration très belle d'un bleu pur, avec deux gouttes, c'est-à-dire un dixième de cent. cube de la solution d'iode. Au contraire, avec la solution de potasse alcoolique dans laquelle n'avait pas passé de sulfure de carbone, plus empois d'amidon, plus quelques gouttes d'acide acétique, plus bicarbonate de soude, deux gouttes de la liqueur d'iode, donnaient toujours une coloration bleue, intense certes, mais présentant cette teinte vineuse signalée plus haut.

## CHAPITRE III

### Recherches personnelles.

Nos recherches ont été faites à l'usine des pneus-cuir Samson, située à Malakoff. La direction de cette usine a toujours été pour nous d'une très grande obligeance ; elle s'est mise complètement à notre disposition pour tous essais que nous voulions faire, avec la plus grande amabilité. Nous tenons à lui exprimer ici tous nos remerciements et toute notre reconnaissance. L'usine Samson emploie le sulfure de carbone dans un atelier important où l'on fixe les bandages de cuir sur l'enveloppe du pneumatique, bandage et enveloppe ayant été au préalable convenablement apprêtés et recouverts de 6 à 8 couches d'une solution de caoutchouc dans la benzine, puis séchés.

L'atelier de vulcanisation est une grande salle parfaitement éclairée par en haut, cubant 643 mèt. cubes, c'est-à-dire 16 mèt. cubes pour chacun des quarante ouvriers qui y travaillent. La ventilation de cet atelier est assurée par un ventilateur à aspiration, dont le débit mesuré à l'anémomètre de Richard est de 18,000 mèt. cubes par heure en moyenne (chiffre minimum trouvé, 15,500 mèt. cubes). Il est constitué par 3 conduites souterraines en maçonnerie, à prise directe à l'extérieur et qui se réunissent à l'extrémité de la salle. Ces conduites

présentent des ouvertures carrées de 17 cent. de côté (69 en tout). Notons qu'on a eu soin de les rapprocher à l'orifice des canalisations car l'aspiration est moindre de ce côté. L'air pur est amené dans l'atelier (outre l'air qui passe par la porte, grande et toujours ouverte et les fenêtres) par une double canalisation souterraine, terminée en cul-de-sac à l'extrémité de l'atelier où se trouve l'aspirateur. Ces conduites sont placées entre les 3 conduites du ventilateur, et c'est au-dessus d'elles que travaillent les ouvriers. Elles présentent en effet chacune 5 ouvertures carrées de 40 cent. de côté, ouvertures continuées jusqu'à 1 mètre du sol environ par un bâti en bois, formant cheminée, autour duquel sont disposées les places occupées par les ouvriers. Il y a 4 ouvriers autour de chacune de ces ouvertures. De la sorte, l'air du dehors s'échappant par ces ouvertures, balaye la place occupée par l'ouvrier et est repris par les bouches placées sur les conduites d'aspiration du ventilateur proprement dit. Le débit des ouvertures autour desquelles se font les manipulations avec le sulfure de carbone pris à l'intérieur des bâtis en bois décrits plus haut est respectivement, en commençant par le plus éloigné de l'aspirateur de 950, 1050, 1140, 1280, 1300 mèt. cubes par heure.

La quantité de sulfure de carbone consommée par jour dans cet atelier de vulcanisation est de 36 à 40 kilogr. On emploie un mélange de 1,000 gr. de $CS^2$ pur du commerce, avec 23 à 27 gr. de protochlorure de soufre. Le sulfure de carbone employé est à peu près pur ; on dispose, en effet, à l'usine, d'un liquide presque complètement incolore, d'odeur agréable de chloroforme.

Le mélange avec le protochlorure prend immédiatement une coloration jaunâtre.

Chaque ouvrier a devant lui un verre, d'une capacité d'un quart de litre environ, et contenant le liquide vulcanisant. Ce verre doit être recouvert dans l'intervalle des manipulations, soit d'une plaque de verre, soit d'une plaque de zinc. Mais le pinceau dont se servent les ouvriers n'est jamais recouvert, et le sulfure qu'il contient s'évapore toujours librement à l'air.

Quant à la réserve de sulfure de carbone, elle est contenue dans une grande bouteille à goulot étroit, placée dans une sorte de boîte en bois, située elle-même juste au-dessus d'une des bouches du ventilateur. La boîte est toujours fermée ; elle ne s'ouvre latéralement que quand un ouvrier veut renouveler sa provision de sulfure. Il est important de noter que les ouvriers, étant payés à l'heure et non à la pièce, ne sont pas tentés de se soustraire aux différentes prescriptions (fermeture de la boîte, de la bouteille, des verres) prescriptions auxquelles la direction veille sévèrement.

Le travail dans cet atelier n'est pas absolument continu ; quand l'ouvrier a vulcanisé une roue, ce qui se fait assez rapidement, il reste un temps assez long, inoccupé. Cependant, il doit pendant tout ce temps rester dans l'atelier de vulcanisation ; il lui est, en effet, interdit de stationner dans la cour pendant le temps qu'il reste inoccupé. Le travail se pratique de la façon suivante : l'ouvrier doit coller sur l'enveloppe du pneumatique l'enveloppe de cuir protectrice. Pour cela, il badigeonne avec le sulfure de carbone l'enveloppe et le cuir sur une certaine étendue (25 centim. environ) puis les

applique l'un sur l'autre, en les pressant fortement avec un rouleau. L'adhérence se fait presque instantanément. Puis l'ouvrier recommence le même travail sur une nouvelle longueur de 25 centim. et ainsi de suite. La roue est terminée en moyenne en 20 minutes. C'est pendant ce temps que l'ouvrier est le plus exposé à absorber des vapeurs de sulfure de carbone, puisqu'il est placé immédiatement au-dessus de sa roue, c'est-à-dire d'une large surface sur laquelle s'évapore du sulfure de carbone.

Notons que, dans cet atelier de vulcanisation, malgré la grande quantité de sulfure de carbone qui s'y consomme chaque jour, nous n'avons jamais senti l'odeur de sulfure de carbone pur ou impur. On y sent plutôt, et c'est peut-être la raison pour laquelle l'odeur de sulfure de carbone fait défaut, une odeur assez pénétrante de benzine, à cause de la dissolution qui recouvre cuirs et enveloppes. Signalons enfin que le ventilateur ne marche pas la nuit.

Nous avons fait des prises dans cet atelier de vulcanisation en des points les plus différents, l'état hygrométrique de l'air ayant constamment oscillé autour de 55 et la température de la salle ayant varié de 12° centigrades à 22. Pourtant, comme on le verra par les résultats de nos dosages rapportés ci-dessous, les résultats obtenus ont été d'une constance remarquable.

Prise I. — Temp. 12°. Etat hygr. 60.

Cette prise a été faite à 1m 50 environ au-dessus du sol, près de la porte à double battant qui donne sur une petite pièce s'ouvrant directement sur la cour. La porte a été ouverte pendant toute la

durée de la prise. A noter que la boîte contenant la réserve de sulfure de carbone était à 1m50 environ sur la droite de notre aspirateur.

L'écoulement des 5 litres a été complet en 3 h. 1/2 (8 h. 1/2 à midi).

Analyse du premier tube de Liebig :

0 cent. cube 5 de notre solution titrée d'iode (correspondant à 0,00156 de sulfure de carbone par centimètre cube), donnent une coloration très nette et persistante. Il y a donc 0.00078 de sulfure de carbone pour 5 litres d'air ; par conséquent, 0 gr. 000156 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

2 gouttes colorent nettement.

Prise II. — Temp. 16°. Hygr. 54.

Faite dans les mêmes conditions que précédemment. L'écoulement des 5 litres est complet en 3 h. 45 (3 h. 45 à 7 h. 1/2). A noter que ce jour-là les ouvriers ont quitté le travail à 6 h. 25.

Analyse du premier tube de Liebig.

0 cent. cube 4 donnent une coloration nette, c'est-à-dire qu'il y a 0,000624 de sulfure de carbone pour 5 litres et 0,000125 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

2 gouttes colorent.

Prise III. — Temp. 15°. Hygr. 53.

Prise faite le long du mur au fond de l'atelier, à l'endroit où la ventilation est la moins bonne.

L'aspiration est mise en marche à 9 heures du matin. On l'arrête de midi à 1 heure pendant le départ des ouvriers. On reprend à ce moment jusqu'à 2 h. 1/4. Il reste 500 cent. cubes d'eau dans le flacon. Il a donc passé 4 litres 500 d'air en 4 h. 1/4.

Analyse du premier tube de Liebig :

0 cent. cube 5 donnent une coloration nette. Il y a donc 0,00078 de sulfure de carbone pour 4 litres 500, par conséquent 0,000181 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :
2 gouttes colorent.

Prise IV. — Temp. 21°. Hygr. 54.

Dans les mêmes conditions que précédemment. 5 litres ont passé en 3 heures, de 3 h. 15 à 6 h. 15.

Analyse du premier tube de Liebig :

0 cent. cube 4 donnent coloration nette. C'est-à-dire qu'on a 0,000624 pour 5 litres et 0.000125 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

0 cent. cube 2 colorent. Il faut donc ajouter au chiffre précédent au moins 0,000062 par litre, ce qui fait 0,000187 de sulfure de carbone par litre.

Comme on le voit, lors de cette prise, l'écoulement a été certainement trop rapide.

Prise V. — Temp. 21°. Hygr. 54.

Prise faite du côté de l'atelier où se trouve l'aspirateur. La disposition de cette partie de l'atelier fait que nous sommes obligés de faire cette prise à 1m 50 environ d'un ouvrier manipulant le sulfure de carbone.

5 litres ont passé en 3 heures (de 3 h. 15 à 6 h. 15).

Analyse du premier tube de Liebig :

0,3 colorent nettement. Il y a donc 0,000468 de sulfure de carbone pour 5 litres et 0,0000936 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

Il faut 0 cent. cube 2 pour colorer. Nous devons donc ajouter au chiffre précédent 0,000062. Ce qui fait 0,0001456 de sulfure de carbone par litre d'air.

De même, dans cette prise, l'écoulement était trop rapide.

Prise VI. — Temp. 21°. Hygr. 53.

Prise faite à la hauteur de la bouche d'un ouvrier, manipulant le sulfure de carbone, à 35 cent. au-dessus de la table, à 80 cent. du récipient de sulfure de carbone, en dehors du courant d'aspiration que le ventilateur produit à la place de chaque ouvrier. Il nous a

été impossible, à cause des conditions du travail dans l'atelier, de faire des prises à la hauteur de la bouche de l'ouvrier, juste au-dessus du verre contenant le sulfure de carbone. Il est à noter, en effet, que l'ouvrier est placé plus directement au-dessus du verre à sulfure de carbone, que le point ou se faisait notre prise.

Au bout de 3 h. 45 il reste 800 cent. cubes d'eau (de 3 h 25 à 7 h. 10). Les ouvriers ont travaillé jusqu'à 7 h. 1/2.

Analyse du premier tube de Liebig :

0 cent. cube 35 donnent une coloration nette. Il y a donc 0,00078 de sulfure de carbone pour 4,200 cent. cubes d'air, soit 0,000185 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

2 gouttes colorent.

Prise VII. — Temp. 21°. Hygr. 53.

Prise faite à 5 cent. au-dessus de la table, à 30 cent. du verre contenant le sulfure de carbone sur le courant établi entre la canalisation d'air et la bouche du ventilateur.

Il a passé 3 litres 650 en 3 h. 10 (de 3 h. 50 à 7 h.).

Les ouvriers ont travaillé jusqu'à 7 h. 30.

Analyse du premier tube de Liebig :

0 cent. cube 6 colorent nettement. Il y a donc 0,000936 de sulfure de carbone pour 3 litres 650 d'air et 0,00025 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

Il faut verser 0,2 d'iode pour obtenir la coloration bleue.

Par conséquent, au chiffre précédent il faut ajouter 0,000062, ce qui fait 0,000312 de sulfure par litre.

Il est probable que le débit s'est trouvé un peu rapide parce que la prise se faisant sur le trajet de l'aspiration, la pression était plus forte.

Prise VIII. — Temp. 18. Hygr. 55.

Comme la prise VI.

Il a passé 4,300 cent. cubes d'air en 2 h. (9 h. 1/2 à 11 h. 1/2). Ce débit, manifestement trop rapide, a une cause indépendante de notre volonté (peut-être a-t-on touché en notre absence au robinet d'écoulement).

Analyse du premier tube de Liebig :

0 cent. cube 4 donnent une coloration nette. Il y a donc 0 gr. 000624 de sulfure de carbone pour 4,300 cent. cubes d'air et pour 1 litre 0,000145 de sulfure de carbone.

Analyse du second tube de Liebig :

Il faut 0 cent. cube 3 pour colorer. Donc, il y a 0 gr. 000468 pour 4 litres 300 d'air et 0,000106 pour un litre. En ajoutant ce chiffre au précédent, 0,000251 de sulfure de carbone par litre.

Prise IX. — Temp. 18°. Hygr. 55.

Prise faite à la hauteur du courant de sulfure de carbone comme dans la prise VII.

Les 5 litres ont passé en 4 h. 1/2 (de 9 heures à midi, puis de 1 heure à 2 h. 1/2).

Analyse du premier tube de Liebig.

0 cent. cube 8 colorent nettement. Il y a donc 0 gr. 001248 de sulfure de carbone pour 5 litres et 0 gr. 000249 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

0 cent. cube 2 donnent une coloration nette. Ce chiffre comprend à 0 gr. 000312 pour 5 litres, donc à 0 gr. 0000624 par litre. En ajoutant ce chiffre au précédent nous avons 0,000311 de sulfure de carbone par litre

Prise X. — Temp. 21°. Hygr. 53.

Prise faite à une hauteur de 3 mèt. 50 au-dessus du sol de l'atelier.

5 litres ont passé en 5 h. 15 (10 heures à midi, puis de 1 heure à 3 h. 15).

Analyse du premier tube de Liebig :

0,4 colorent nettement. Donc il y a 0,000624 de sulfure de carbone pour 5 litres et 0,000124 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

2 gouttes donnent une coloration intense.

Prise XI. — Temp. 22°. Hygr. 54.

Prise faite à la hauteur du courant de sulfure de carbone, comme dans les prises VII et IX.

Les 5 litres ont passé en 5 h. 45 (de 10 h. 20 à midi, puis de 1 heure à 5 h. 5).

Analyse du premier tube de Liebig :

1 cent. cube 3 colore nettement. Il y a donc 0 gr. 002028 de sulfure de carbone pour les 5 litres, par conséquent 0,0004056 par litre.

Analyse du second tube de Liebig :

2 gouttes donnent une coloration très marquée.

Comme on le voit, nous avons obtenu, malgré quelques prises un peu défectueuses à cause de la vitesse d'écoulement un peu trop rapide, des résultats très comparables.

On peut dire que dans les conditions de travail que nous avons indiquées, l'air de l'atelier arrive à avoir une richesse constante en sulfure de carbone. Cette richesse varie peu, quel que soit l'endroit où l'on se place. Elle oscille entre 0 millig. 15 par litre d'air, un peu plus forte là où la ventilation se fait plus mal (0 millig. 18) plus faible là où la ventilation est bonne (0 millig. 14), plus faible encore à 3 mèt. 50 au-dessus du sol (0 millig. 12). La ventilation exerce un effet marqué puisque, aux points où elle se fait sentir (aspiration au-dessus des tables), la richesse en sulfure de carbone par litre est au moins deux fois plus considérable (0 millig. 311 pour une mauvaise prise, 0 millig. 40 pour une bonne). Nous pouvons donc dire que, mises à part les zones où se fait sentir directement l'action du ventilateur, la teneur en sulfure de carbone est à peu près uniforme dans tout l'atelier. Pourtant nos dosages semblent montrer qu'à la hauteur de l'entrée des voies respiratoires de l'ouvrier, la teneur en sulfure

de carbone soit un peu plus considérable que dans le reste de l'atelier. Nous avons, en effet, trouvé 0 millig. 25 en ce point dans une de nos prises ; mais il faut noter que nous avons également trouvé 0 millig. 185 dans un autre dosage et, dans le fond de l'atelier où l'action de l'aspirateur se fait le moins sentir, nous avons trouvé dans deux dosages, 0 millig. 181 et 0 millig. 187 de sulfure de carbone par litre. Cependant nous croyons que pendant que l'ouvrier travaille directement à sa roue, l'air qu'il respire doit être sensiblement plus riche en sulfure de carbone. Malheureusement, il nous a été absolument impossible de faire la prise dans le point exact où se trouve l'entrée des voies respiratoires de l'ouvrier pendant le travail. Cela aurait été lui rendre impossible de pratiquer ses manipulations, et les prises VI et VIII ont été faites en des points assez éloignés, là où la teneur en sulfure de carbone n'est pas beaucoup plus grande que dans le reste de l'atelier.

Quoi qu'il en soit, comme les variations de la richesse en sulfure de carbone se font en des zones limitées et par intermittences, que le reste du temps l'ouvrier est dans l'atmosphère générale de l'atelier, on peut dire en moyenne, et sans être probablement au-dessous de la réalité, que l'ouvrier de l'atelier de vulcanisation que nous avons étudié, passe 10 ou 12 heures de sa journée dans un milieu respiratoire renfermant certainement moins de 2 dixièmes de milligramme de sulfure de carbone par litre d'air.

## CHAPITRE IV

### Effets physio-pathologiques observés.

Il était intéressant, dans ces conditions, de rechercher si les ouvriers employés dans cet atelier de vulcanisation présentaient quelques-uns des troubles déterminés par l'intoxication sulfo-carbonée. C'est là une enquête assez délicate, parce que ces ouvriers vivent tous avec l'idée qu'ils travaillent dans un milieu très dangereux, « empoisonné », et ils ont tous une tendance très exagérée à rapporter le moindre trouble de leur santé à l'action du sulfure de carbone. L'un, tuberculeux au début, ayant eu récemment une hémoptysie, n'hésitait pas à en accuser le sulfure de carbone — le proto — comme ils disent tous. L'autre rapportait avec énergie une adénite axillaire consécutive à une légère écorchure à l'action de son genre de travail. De plus, ils nous a été impossible d'interroger séparément chaque ouvrier; quand nous causions à l'un d'entre eux, nous étions aussitôt entourés par trois ou quatre qui se reconnaissaient immédiatement les symptômes décrits par leur camarade. Enfin, la plupart de ces ouvriers sont des alcooliques, et il faut encore faire la part de l'alcool et du sulfure de carbone. Ajoutons, pour terminer, que l'atelier de vulcanisation n'existe, avec son installation actuelle, que depuis le mois de janvier 1905, et qu'auparavant les

manipulations se faisaient dans une petite salle mal aménagée et mal ventilée.

Des 38 ouvriers interrogés par nous, il n'y en a que 3 qui travaillent à la vulcanisation depuis 2 ans, 7 depuis 18 à 15 mois, la plupart depuis 8 à 12, les autres depuis moins de temps, quelques-uns depuis 1 mois seulement. Notons que la production, et par conséquent la consommation du sulfure n'est intensive que depuis un an environ. Disons tout de suite que, quand la part de l'exagération est faite, aucun de ces ouvriers n'a présenté et ne présente de symptômes graves d'intoxication par le sulfure de carbone, mais tous en ressentent les effets. Et quelques-uns des signes observés se rapprochent beaucoup de ceux que Lehmann a obtenus dans ses expériences d'intoxication aiguë sur l'homme avec des doses faibles de sulfure de carbone (1 millig. 2 au plus). Tout d'abord, la direction de l'usine, très obligeante d'ailleurs et n'ayant aucun intérêt à assombrir le tableau, nous a signalé ce fait fort intéressant, que les ouvriers de l'atelier de vulcanisation sont beaucoup plus excités que ceux des autres ateliers. Les disputes, les batailles, les réponses aux contre-maîtres y sont plus fréquentes que dans les autres parties de l'usine ; la direction est plus souvent obligée d'intervenir et use d'ailleurs d'une condescendance spéciale vis-à-vis des ouvriers de la vulcanisation. Nous avons pu vérifier plusieurs fois le fait par nous-même. Nous avons constaté plusieurs fois, et surtout à la fin de la journée, que la gaîté, les éclats de rire étaient certainement disproportionnés avec les raisons qui les faisaient naître et se propageaient avec une facilité particulière. Véritable-

ment ces hommes, en grande majorité, adultes ou âgés, se conduisaient à certains moments comme des gamins en gaîté. De même les disputes à propos de choses insignifiantes prenaient tout de suite un caractère de violence marquée, et nous avons vu un ouvrier fondre tout à coup en larmes parce que, ayant de la difficulté à nous expliquer quelque chose, son voisin lui avait lancé une plaisanterie inoffensive. Il est vrai qu'il s'agit d'un ouvrier travaillant depuis 12 mois à l'atelier de vulcanisation et ayant présenté, il y a 3 mois, les phénomènes d'intoxication les plus marqués de ceux que nous avons observés ; il a été obligé de s'arrêter pendant huit jours, avec des maux de tête intolérables, des vertiges ; pendant deux jours, il ne savait pas bien ce qu'il faisait, ni où il était.

Contrastant avec cette excitation qui chez eux apparaît et monte tout à coup, quelques-uns des ouvriers sont plutôt, d'une façon continue, comme assoupis, affaissés, avec des yeux mornes et indifférents, déprimés. Il y en a surtout deux très nettement dans ce cas. L'un, qui travaille à l'atelier depuis 7 mois et qui, trois mois après son admission à l'usine, a été pris brusquement d'un accès qui a duré trois jours et pendant lequel il a été obligé de rester chez lui. Il ne savait plus du tout ce qu'il faisait, il était très excité, voulait partir, marcher, marcher, sans savoir où il voulait aller. Puis tout est rentré dans l'ordre, et il est maintenant plutôt déprimé avec, tous les jours, des céphalalgies assez violentes. L'autre, vulcanisant depuis 18 mois, a été obligé de s'arrêter deux fois, 15 jours chaque fois, parce qu'il présentait un état de lassitude générale, de dégoût

de tout, d'anorexie, de vomissements avec céphalalgie continue. Le simple repos, le grand air suffirent à lui rendre son état à peu près normal.

Ces cas, que nous venons de rapporter, sont les cas où les phénomènes ont été le plus marqués. Mais beaucoup d'ouvriers reconnaissent que depuis qu'ils travaillent à l'usine ils sont devenus plus emportés. L'un, qui vulcanise depuis 10 mois, dit que lui, qui auparavant était tranquille, trouve maintenant que dans son ménage rien ne va plus comme il faut, sans motif plausible, dit-il lui-même. Un objet qui n'est pas mis à sa place l'irrite. Il sait que c'est le « proto » et se surveille. Un autre, fort intelligent, qui travaille depuis 1 mois seulement à l'usine, disputerait, dit-il, maintenant sa femme, chaque fois qu'il rentre. Mais quand il sent que « çà le prend », il sort dans la cour un instant et revient calmé.

Voilà ce que nous avons trouvé, en ce qui concerne les troubles psychiques. Surtout donc, modification du caractère, excitation, irritabilité. Disons pourtant que quelques ouvriers se plaignent de perte de la mémoire. Un surtout qui travaille depuis deux ans et qui n'a jamais eu que de la céphalalgie au début de son entrée à l'usine, nous dit que depuis quelques mois, il lit le journal le matin, dans le train en venant à son travail, et qu'il le relit le soir en s'en retournant sans se rappeler ce qu'il a lu le matin.

Mais le phénomène le plus constamment observé fut de la céphalalgie. Presque tous les ouvriers en accusent. Il y a peut-être deux jeunes ouvriers travaillant depuis un mois seulement qui n'en ont pas. Quelques-uns en ont tous les soirs, à siège frontal et occipital. Elle débute

dans l'après-midi, augmente d'intensité jusqu'à l'heure du dîner, dure jusqu'à ce qu'ils se couchent et est complètement disparue le lendemain matin à l'heure de la reprise du travail. A d'autres, la céphalalgie revient par crises, qui durent de 8 à 10 jours d'une façon continue, avec diminution le matin, puis disparaissent tout à fait pour un temps égal ou plus long. Quelques ouvriers (travaillant à la vulcanisation depuis 15 à 24 mois), en ont eu pendant les premiers mois de leur présence à l'usine et actuellement ce phénomène a complètement disparu. Il y a peut-être une sorte d'accoutumance.

Un certain nombre d'ouvriers se plaignent encore de troubles digestifs, consistant en perte d'appétit, en vomissements survenant surtout le matin. Mais nous ne sommes pas assurés que ces troubles ne soient pas de nature alcoolique et ces vomissements du matin ressemblent singulièrement à la pituite des buveurs.

Un autre phénomène, qui nous a été fréquemment signalé, nous semble devoir être sans contredit rapporté au sulfure de carbone. Beaucoup d'ouvriers se plaignent de ressentir dans les membres supérieurs des fourmillements, « comme des fourmis qui courraient sous la peau »; de plus, ils se sentent les doigts comme raides, avec diminution de la sensibilité, de la précision dans les mouvements, en même temps de la force musculaire. Ces troubles, d'intensité variable, sont toujours, chez tous, beaucoup plus marqués dans le bras droit, et certainement, un certain nombre d'entre eux, nous serraient les doigts très nettement moins fort avec la main droite. Pourtant, on sait que d'une façon générale, la force

musculaire est généralement plus marquée du côté droit ; et d'ailleurs ces ouvriers manient avec le bras droit un rouleau métallique pesant sur lequel ils doivent appuyer avec force. Le bras gauche se contente de maintenir solidement la roue sur laquelle ils travaillent. Par conséquent ces ouvriers ont toutes les raisons d'être plus vigoureux du bras droit que du bras gauche.

Le contraire, qui existe dans certains cas, peut s'expliquer par ce fait que le bras droit, fournissant un travail plus considérable, est par cela même un lieu de moindre résistance.

En résumé, nous pouvons dire que les ouvriers que nous avons observés, travaillant dans les conditions que nous avons décrites, malgré la faible teneur de l'air en sulfure de carbone, présentent tous des phénomènes pathologiques qu'on est en droit de rapporter à l'action du sulfure de carbone.

Comme nous le voyons, ces phénomènes se rapprochent beaucoup de ceux que Lehmann a observés sur l'homme avec des doses de 1 milligr. à 1 milligr. 2 de sulfure de carbone par litre. Avec 0 milligr. 5 à 0 milligr. 7 il n'avait observé aucun effet. Dans notre cas pourtant, le milieu respiratoire ne contient certainement pas plus de 0 milligr. 2 de sulfure de carbone par litre. Nous trouvons un phénomène commun, la céphalalgie, qui dans nos cas disparaissait presque toujours le lendemain, quoique souvent les ouvriers disent ressentir encore un peu de lourdeur de tête. Ce qu'il y a de différent, c'est (même en ne tenant pas compte de nos deux cas d'excitation aiguë) la fréquence des troubles

psychiques, caractérisés avant tout par de l'excitation, de la surexcitation. Ce qui est encore particulier, ce sont chez nos ouvriers des phénomènes du côté des membres supérieurs, qu'on peut probablement rattacher à une légère atteinte des nerfs du bras. Il nous semble que pour expliquer ces différences, on peut invoquer, outre la prolongation de l'intoxication, le terrain, manifestement alcoolique, que présentent les ouvriers.

Ces phénomènes sont dans la très grande majorité des cas trop peu marqués pour nécessiter la cessation du travail.

Tels qu'ils existent, néanmoins (troubles psychiques, céphalée, troubles de la sensibilité), ils constituent un inconvénient qu'il serait désirable de voir disparaître. Il nous semble que certaines mesures permettraient d'atteindre ce but (nous parlons naturellement du cas spécial que nous avons étudié).

Tout d'abord, il faudrait augmenter le débit du ventilateur : il nous paraît évident qu'avec une aspiration plus puissante, la teneur de l'air en sulfure de carbone serait encore moins élevée. De plus, l'aspiration ne devrait pas se faire dans la direction de l'ouvrier. En effet, dans le dispositif que nous avons décrit, l'ouverture de la canalisation d'air frais est en avant de l'ouvrier, l'ouverture de l'aspirateur est sous ses pieds ou en arrière de lui, de sorte que, le récipient de sulfure de carbone étant posé sur la table en avant de l'ouvrier, le courant d'aspiration de l'air entraînant les vapeurs de sulfure de carbone, se dirige vers l'ouvrier et doit passer assez près de sa bouche pour que l'effort inspiratoire lui en fasse absorber une quantité plus grande que ne l'indique les résul-

tats de nos expériences. Si l'aspiration se faisait en sens contraire, d'arrière en avant, par rapport à l'ouvrier, les vapeurs de sulfure seraient entraînées loin de l'homme immédiatement dans l'ouverture de l'aspirateur. Enfin, le travail dans l'atelier de vulcanisation n'étant pas continu (sur ses 12 heures de présence l'ouvrier ne travaillant que 7 heures, 8 heures environ), il devrait avoir le droit de sortir dans la cour, à l'air, pendant qu'il est inoccupé. Actuellement, en effet, même ne travaillant pas, l'ouvrier est astreint à rester dans l'atelier.

## CONCLUSIONS

De cette étude nous pouvons conclure que contrairement à l'opinion de Sapelier, le sulfure de carbone est toxique par lui-même et non par les impuretés qu'il contient, en particulier par l'hydrogène sulfuré.

Il est même toxique à des doses extrêmement faibles. Absorbé par la voie respiratoire, il détermine des phénomènes d'intoxication sur le chat à la dose de 2 mill. 6 par litre d'air, et cela au bout d'un temps relativement court. Ces phénomènes peuvent être groupés, comme l'a fait Delpech, en deux phases ; d'abord une phase d'excitation, puis une phase de dépression.

Expérimentalement, sur l'homme par la voie respiratoire, des doses moins considérables encore produisent des troubles nets ; on a déjà des phénomènes d'intoxication avec 1 mill. 5 à 1 mill. 7 de sulfure de carbone par litre d'air (Lehmann).

Des quantités moins grandes encore, dosées par le procédé de Gastine qui nous a paru le meilleur, et certainement pas supérieures à 2/10$^{e}$ de milligr. par litre d'air, agissent sur l'organisme humain. Nos dosages et notre enquête dans un atelier où l'on manipule le sulfure de carbone semblent le démontrer. Mais ici l'action du milieu respiratoire se prolonge fort longtemps et il est

important de noter que la plupart des ouvriers observés sont des alcooliques.

Enfin, dans les cas particuliers que nous avons étudié, il semble qu'une ventilation plus énergique et autrement disposée suffirait à abaisser la proportion de sulfure de carbone dans l'air.

---

Le Président de la Thèse,
CHANTEMESSE.

Vu :
Le Doyen :
DEBOVE.

Vu et permis d'imprimer :
*Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,*
LIARD.

# BIBLIOGRAPHIE


**Ckiandi-Bey.** Sur les propriétés antiseptiques du sulfure de carbone. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, T. 99, p. 509.

**Delachenal** et **Mermet**. Cités par Denigès.

**Delpech.** Industrie du caoutchouc soufflé. Recherches sur l'intoxication spéciale que détermine le sulfure de carbone. *Annales d'hygiène publique*, 1863, t. 19, p. 65.

**Denigès.** *Chimie analytique*, 1898.

**Eulenberg.** *Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen*, 1865, 393.

**Gastine.** Sur le dosage de faibles quantités de sulfure de carbone dans l'air, dans les gaz, dans les sulfo-carbonates. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, 1884, t. 98, p. 1588.

**Girard.** Cité par Sapelier.

**Grete.** Sur le xanthate de K employé pour le dosage de $CS^2$, des sels de cuivre — et des alcalis caustiques — même en présence de carbonates alcalins et des combinaisons sulfurées. (Extrait dans les *Bulletins de la Société chimique de Paris*, 1877, t. 27, p. 473.

**Hermann.** Cité par Thomassia.

**Hirt.** *Die Krankheiten der Arbeiter*. 1 vol., 2e partie, p. 49 et 53, 1873.

**Kiener** et **Engel.** Note sur les altérations d'ordre hématique produites par $CS^2$ sur l'économie (Note présentée par Charcot). *Comptes-rendus Acad. des sciences*, 1886, t. 103, p. 394.

**Lehmann.** Experimentelle Studien über den Einfluss technish-und hygienish-wichtiger Gase und Dampfe auf den Organismus. *Archiv für Hygiene*, t. 20, p. 26.

**Lewin.** Cité par Thomassia.

**Petigot.** Note sur $CS^2$ et sur l'emploi de sa solution dans l'eau pour le traitement des vignes phylloxérées. *Comptes-rendus Acad. des sciences*, 1884, t. 99, p. 587.

**Poincaré** (de Nancy). Recherches expérimentales sur les effets des vapeurs de sulfure de carbone. *Archives de physiologie*, 1879.

**Sapelier.** *Etude sur le sulfure de carbone*. Thèse de Paris, 1884-85.

**Sestini**. *Bulletins de la Société chimique*, t. 17. Cité par *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, Suppl., 1re partie, p. 425.

**Sidot**. *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. 74, p. 179.

**Thomassia**. De l'intoxication suraiguë par le $CS^2$. Recherches expérimentales par le Dr Arrigo Thomassia (de Pavie). Analysé par Gilles de la Tourette. *Annales d'hygiène*, 3e série, 1882, t. 7.

**Verniolle**. *Contribution à l'étude de l'intoxication aiguë par* $CS^2$. Thèse de Toulouse, 1899-1900.

**Westberg**. *Beiträge zur Kenntnis der Schwefelkohlenstoffvergiftung*. Dissertation, Dorpat, 1891.

**Wurtz**. *Dictionnaire de chimie*. Suppl., 1re partie, article Sulfure de carbone.

# TABLE DES MATIÈRES


Pages.

INTRODUCTION ..... 7

CHAPITRE I^er. — **Le sulfure de carbone au point de vue expérimental** ..... 9

CHAPITRE II. — **Méthodes de dosage du sulfure de carbone. — Technique employée** ..... 31

CHAPITRE III. — **Recherches personnelles** ..... 41

CHAPITRE IV. — **Effets physio-pathologiques observés** ..... 51

CONCLUSIONS ..... 59

BIBLIOGRAPHIE ..... 61



Saint.Brieuc. — Typ. F. GUYON, rue de la Préfecture (1462-6-5).